

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

DAVI VITTORAZZI SALVADOR

**APLICAÇÃO DO GÁS OZÔNIO EM GRÃOS DE FEIJÃO: SATURAÇÃO E
CONTROLE DE *Zabrotes subfasciatus* EM DIFERENTES VAZÕES
ESPECÍFICAS**

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
AGOSTO 2022**

DAVI VITTORAZZI SALVADOR

**APLICAÇÃO DO GÁS OZÔNIO EM GRÃOS DE FEIJÃO: SATURAÇÃO E
CONTROLE DE *Zabrotes subfasciatus* EM DIFERENTES VAZÕES
ESPECÍFICAS**

Relatório final, apresentado a Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências, para obtenção do título de Engenheiro Agrícola e Ambiental

Orientador: Ernandes Rodrigues de Alencar

Coorientadores: Leda Rita D'Antonino Faroni
Marcus Vinicius Assis Silva
Eugénio P. Edmundo Siteo

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
AGOSTO 2022**

DAVI VITTORAZZI SALVADOR

**APLICAÇÃO DO GÁS OZÔNIO EM GRÃOS DE FEIJÃO: SATURAÇÃO E
CONTROLE DE *Zabrotes subfasciatus* EM DIFERENTES VAZÕES ESPECÍFICAS**

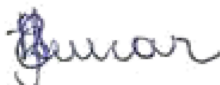
Relatório final, apresentado a Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências, para obtenção do título de Engenheiro Agrícola e Ambiental.

APROVADO: 26 de julho de 2022.

Assentimento:



Davi Vittorazzi Salvador
Autor



Ernandes Rodrigues de Alencar
Orientador

**A Deus, Aos meus pais Elias e Marizete, à
minha irmã Catterina, à Jéssika.
Obrigado por tudo!**

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela proteção e oportunidade de estar aqui.

Aos meus pais Elias e Marizete pelo amor, incentivo e apoio.

À minha irmã Catterina por todo amor e apoio.

À Jéssika, pelo amor, carinho e ajuda nos momentos de laboratório.

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de crescer profissionalmente.

À Professora Leda Rita D'Antonino Faroni e ao professor Ernandes Rodrigues de Alencar, pela orientação, apoio e confiança.

Ao Laboratório de Pós Colheita, pela amizade e aprendizado.

Aos meus Amigos de Castelo e de Viçosa, pelo companheirismo.

“Os que se encantam com a prática sem a ciência são como os timoneiros que entram no navio sem timão nem bússola, nunca tendo certeza do seu destino”. (Leonardo da Vinci)

RESUMO

SALVADOR, Davi Vittorazzi, Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2022. **Aplicação do gás ozônio em grãos de feijão: saturação e controle de *Zabrotes subfasciatus* em diferentes vazões específicas.** Orientador. Ernandes Rodrigues de Alencar. Coorientadores: Leda Rita D'Antonino Faroni, Marcus Vinicius de Assis Silva e Eugênio da Piedade Edmundo Siteo.

A espécie de inseto *Zabrotes subfasciatus* é importante durante o armazenamento de grãos, sendo o seu controle fundamental para evitar perdas qualitativas e quantitativas. O gás ozônio (O_3) tem se destacado como alternativa aos inseticidas sintéticos para o controle de microrganismos em produtos armazenados. Neste sentido, objetivou-se com este trabalho (i) caracterizar o processo de saturação do O_3 em diferentes vazões específicas em grãos de feijão vermelho; (ii) determinar a eficácia do ozônio no controle de ovos de *Z. subfasciatus* e (iii) avaliar a qualidade dos grãos ozonizados. Para aplicação do O_3 , amostras de 3,0 kg de grãos foram acondicionadas em protótipo cilíndrico de PVC (0,20 m de diâmetro e 0,20 m de altura), dotado de tela metálica localizada a 0,05 m da base do protótipo. A concentração de entrada do O_3 foi de 10 mg L^{-1} , adotando-se vazões específicas de 0,3 e $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ e tempos de exposição de 0, 300, 600, 1200 e 1800min. O tratamento controle foi realizado utilizando-se oxigênio. O ozônio foi aplicado na base do protótipo, sendo a concentração residual quantificada na saída da massa de grãos. A concentração residual do gás foi determinada em intervalos regulares até que permanecesse constante. Determinaram-se o tempo de saturação e a concentração de saturação. Para determinar a eficácia do O_3 no controle de *Z. subfasciatus*, os grãos previamente infestados, foram dispostos em gaiolas de plástico envoltas por organza e dispostas no topo da massa de grãos. Quantificou-se o número de insetos emergidos após quarenta dias. Na avaliação da qualidade, consideraram-se o teor de água e condutividade elétrica. Para a vazão específica de $0,3 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$, o tempo de saturação e a concentração de saturação do ozônio na massa de grãos foram de 19,43 min e $7,10 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Para a vazão específica de $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$, obtiveram-se valores iguais a 16,79 min e $7,14 \text{ mg L}^{-1}$, para tempo de saturação e a concentração de saturação do ozônio, respectivamente. No que se refere ao controle de *Z. subfasciatus* nos grãos pelo ozônio, obtiveram-se reduções no número de insetos emergidos para as vazões específicas de 0,3 e $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$. Houve tendência de redução no teor de água dos grãos quando adotada vazão específica de

1,0 m³ min⁻¹ t⁻¹. O ozônio aumentou a condutividade elétrica de forma mais expressiva na vazão específica de 0,3 m³ min⁻¹ t⁻¹. A partir dos resultados obtidos, concluiu-se que o ozônio é capaz de reduzir a infestação de ovos de *Z. subfasciatus* em grãos de feijão, sem alterar a qualidade comercial do produto, sendo que somente foram avaliadas variáveis de condutividade elétrica e teor de água.

Palavras-chave: Fumigação. Ozonização. *Phaseolus Vulgaris*. Qualidade de Grãos.

ABSTRACT

SALVADOR, Davi Vittorazzi, Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2022. **Application of gas to bean grains: saturation and control of *Zabrotes subfasciatus* at different specific flow rates.** Adviser. Ernandes Rodrigues de Alencar. Co-adviser: Leda Rita D'Antonino Faroni, Marcus Vinicius de Assis Silva e Eugénio da Piedade Edmundo Siteo.

The insect species *Zabrotes subfasciatus* is an important pest during bean storage, and its control is essential to avoid qualitative and quantitative losses. Ozone gas (O₃) has been highlighted as an alternative to synthetic insecticides for the control of microorganisms in stored products. In this sense, the objective of this work was to (i) characterize the O₃ saturation process at different specific flow rates in red bean grains; (ii) to determine the effectiveness of ozone in the control of *Z. subfasciatus* eggs and (iii) to evaluate the quality of ozonized grains. For the application of O₃, samples of 3.0 kg of grain were placed in a cylindrical PVC prototype (0.20 m in diameter and 0.20 m in height), equipped with a metallic screen located 0.05 m from the base of the prototype. The inlet concentration of O₃ was 10 mg L⁻¹, adopting specific flows of 0.3 and 1.0 m³ min⁻¹ t⁻¹ and exposure times of 0, 300, 600, 1200 and 1800min. The control treatment was performed using oxygen. Ozone was applied to the base of the prototype, and the residual concentration was quantified at the exit of the grain mass. The residual gas concentration was determined at regular intervals until it remained constant. Saturation time and saturation concentration were determined. To determine the effectiveness of O₃ in controlling *Z. subfasciatus*, the previously infested grains were placed in plastic cages covered with organza and placed on top of the grain mass. The number of insects emerged after forty days was quantified. In the quality evaluation, the water content and electrical conductivity were considered. For the specific flow rate of 0.3 m³ min⁻¹ t⁻¹, the saturation time and ozone saturation concentration in the grain mass were 19.43 min and 7.10 mg L⁻¹, respectively. For the specific flow of 1.0 m³ min⁻¹ t⁻¹, values equal to 16.79 min and 7.14 mg L⁻¹ were obtained for saturation time and ozone saturation concentration, respectively. Concerning the control of *Z. subfasciatus* in grains by ozone, reductions in the number of emerged insects were obtained for the specific flows of 0.3 and 1.0 m³ min⁻¹ t⁻¹. There was a tendency to reduce the water content of the grains when a specific flow rate of 1.0 m³ min⁻¹ t⁻¹ was adopted. Ozone increased electrical conductivity more significantly at the specific flow rate of 0.3 m³ min⁻¹ t⁻¹. From the results obtained, it was

concluded that ozone is capable of reducing the infestation of *Z. subfasciatus* eggs in bean grains, without altering the commercial quality of the product, and only electrical conductivity and water content variables were evaluated.

Keywords: Fumigation. Ozonation. *Phaseolus vulgaris*. Grain quality.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	13
2.1	Origem e caracterização dos grãos de feijão	13
2.2	Obtenção do gás ozônio	13
2.3	Ozonização dos grãos feijão	13
2.3.1	Saturação dos grãos de feijão com ozônio	15
2.3.2	Aplicação de ozônio no controle de <i>Z. subfasciatus</i> em feijão.....	16
2.4	Variáveis relativas à qualidade dos grãos de feijão.....	16
2.4.1	Teor de água	17
2.4.2	Condutividade elétrica	17
2.5	Análise estatística	17
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
3.1	Saturação dos grãos de feijão com ozônio	18
3.2	Número de insetos emergidos	20
3.3	Variáveis relativas à qualidade dos grãos de feijão.....	22
4	CONCLUSÕES	25
	REFERÊNCIAS	26

1 INTRODUÇÃO

O feijão comum (*Phaseolus vulgaris*. L.), é uma das leguminosas mais cultivadas e consumidas em todo o mundo (SILVA et al., 2017). Grãos de feijão são fontes de proteínas, carboidratos, fibra alimentar, vitaminas, minerais e apresentam potencial para o alívio da desnutrição proteico-energética (CELMELI et al., 2018; LOS et al., 2018; REZENDE et al., 2018). Segundo o oitavo levantamento da safra de 2020/2021, a produção estimada de feijão no Brasil é de 6004,6 mil de toneladas (CONAB, 2022).

A disponibilidade do feijão para o consumo humano é limitada devido as perdas que ocorrem durante a produção e o armazenamento (BERNARDES et al., 2018; OGECHA et al., 2019). Quanto aos insetos-praga em grãos de feijão, destaca-se o *Zabrotes subfasciatus* (Coleoptera: Bruchidae); (CORRÊA et al., 2021). O controle destes insetos-praga é feito tradicionalmente com o uso de inseticidas de sintéticos e fumigação com gás fosfina (PH₃) (KARIMZADEH et al., 2021; ARORA et al., 2021). Entretanto, o uso destes inseticidas sintéticos tem como consequência a contaminação dos grãos com resíduos (LI et al., 2012; FREITAS et al., 2017; STRADA et al., 2020; REICHERT et al., 2020), além do desenvolvimento de resistência dos insetos-praga, inclusive à fosfina (LORINI et al., 2007; PIMENTEL et al., 2007; HOLLOWAY et al., 2016; AFFUL et al., 2020).

Visto os graves problemas em grãos de cereais e de leguminosas, decorrentes das perdas ocasionadas por insetos-praga, investigações científicas têm sido realizadas com o objetivo de desenvolver métodos alternativos para proteção destes tipos de matérias-primas (MIR et al., 2021; MOIRANGTHEM; BAIK, 2021). O uso do gás ozônio tem se destacado como uma das tecnologias alternativas para a proteção e controle de patógenos em frutas e alimentos secos, como grãos (MOSTAFIDI et al., 2020; PIECHOWIAK et al., 2020; WATSON et al., 2020) . Em grãos e especiarias o ozônio na forma gasosa é aplicado para degradação de micotoxinas (AFSAH-HEJRI; HAJEB; EHSANI, 2020; DE ALENCAR et al., 2012), de resíduos de agrotóxicos (DE ÁVILA et al., 2017; FREITAS et al., 2017), na inativação de fungos (FERREIRA et al., 2020) e no controle de insetos-praga (MORAGLIO et al., 2018; SILVA et al., 2020).

O gás ozônio apresenta um comportamento difusivo em meios porosos constituído por grãos (SILVA et al., 2020). Investigações científicas anteriores já demonstraram que durante a aplicação do ozônio em fluxo o escoamento do gás através da massa ocorre em duas fases (MENDEZ et al., 2002). Na primeira fase, ocorre a rápida degradação do ozônio devido à reação com a massa de grãos, e na segunda fase, os sítios ativos dos grãos atingem a saturação, de tal forma que a degradação reduz e o gás se move livremente no espaço intergranular (JAMES A HARDIN et al., 2009; KELLS et al., 2001; PANDISELVAM et al., 2017). O fluxo de ar utilizado tem influência direta no escoamento do gás ozônio (CULLEN et al., 2010; MENDEZ et al., 2002; SAVI et al., 2014)

O desenvolvimento de estudos que avaliem a aplicação de ozônio em grãos em diferentes vazões específicas é de grande relevância. Durante a armazenagem de grãos, utiliza-se a movimentação forçada de ar, tais como: secagem e aeração (NAVARRO. S; NOYES. R, 2001). Devido aos diferentes valores de vazão específica de ar utilizado, torna-se necessário investigar a cinética de reação do ozônio nessas condições.

Portanto, objetivou-se com esse trabalho descrever o processo de saturação do gás ozônio e sua eficácia no controle de ovos de *Z. subfasciatus* em feijão, com vazões específicas de secagem e aeração, em função das características de qualidade grãos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi realizado no Laboratório de Pós-colheita da área de armazenamento de produtos agrícolas do Departamento de Engenharia Agrícola (DEA), da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

2.1 Origem e caracterização dos grãos de feijão

Para o experimento, foram utilizados grãos de feijão comum vermelho (*Phaseolus vulgaris* L.). Os grãos, foram obtidos de produtores locais. As amostras de grãos de feijão foram armazenadas por 48 h, na temperatura de -18 °C antes dos experimentos, afim de eliminar infestação por insetos. Na caracterização inicial foram determinadas as seguintes variáveis de qualidade: teor de água em base úmida (b.u), condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1} \text{g}^{-1}$).

2.2 Obtenção do gás ozônio

O gás ozônio foi obtido de um gerador modelo M10 (myOZONE, Jaguariúna, São Paulo, Brasil). No processo de geração do ozônio, foi utilizado como insumo oxigênio (O_2), obtido de concentrador de oxigênio EverFlo (Philips Respironics, Murrysville, Pensilvânia, EUA). A quantificação da vazão volumétrica de oxigênio foi feita por um medidor de vazão modelo MF5700 (Siargo Ltd, Chengdu, Sichuan, China). A concentração de ozônio foi mensurada pelo método iodométrico (RAKNESS et al., 1996).

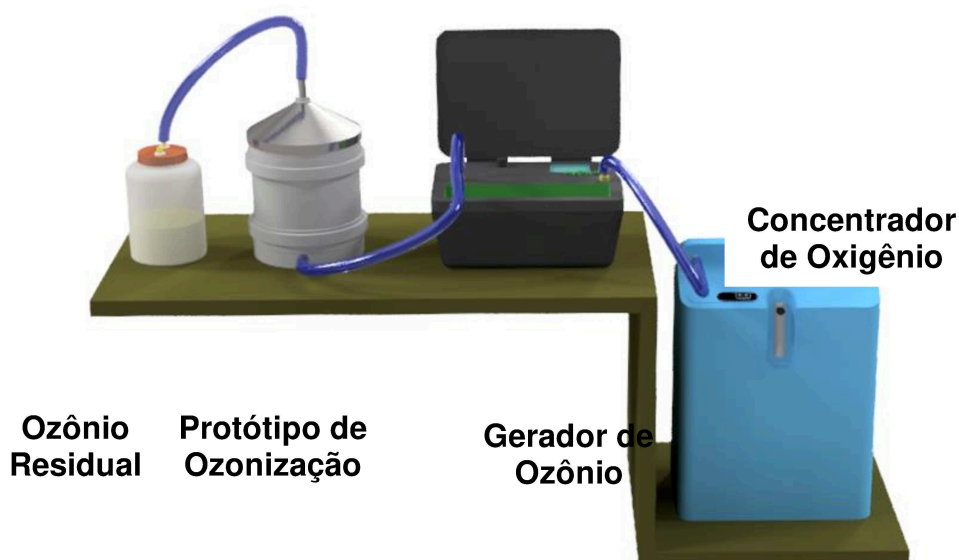
2.3 Ozonização dos grãos feijão

A aplicação do ozônio foi realizada em 3,0 kg de grãos de feijão acondicionados em protótipo de PVC (0,20 m de diâmetro e 0,20 m de altura). O protótipo foi dotado de um *plenum*, formado com uma tela metálica instalada a 0,05 m da base, para promover a sustentação dos grãos e distribuir o gás O_3 pela massa de grãos. A coluna cilíndrica, foi construída obedecendo a relação entre altura e diâmetro recomendada pela norma europeia de construção de silos baixos (EM 1991-4, 2006). Esse procedimento é importante para evitar a ocorrência de

escoamento preferencial nas paredes laterais (COHEN et al.,1981).. De acordo com norma europeia, a relação entre altura e diâmetro de um silo deve estar entre 1,0 e 0,4. Ao considerar estes critérios no dimensionamento do protótipo, o estudo em escala laboratorial foi mais representativo e coerente com a aplicação do gás em larga escala.

O gás ozônio foi aplicado em feijão em duas vazões específicas, de 0,3 e 1,0 $\text{m}^3 \text{min}^{-1} \text{t}^{-1}$, estando dentro dos limites recomendados para as operações de aeração e secagem de grãos, respectivamente (KALIYAN et al., 2007; NAVARRO. S; NOYES. R, 2001; OLATUNDE; ATUNGULU; SADAKA, 2016; YANG et al., 2017). Ao variar as vazões específicas, espera-se determinar uma condição mais eficiente para a aplicação do gás ozônio em grãos de feijão no controle dos ovos de *Zabrotes subfasciatus*. O tratamento controle foi feito com aplicação de oxigênio nas mesmas vazões específicas utilizadas na aplicação do gás ozônio. A concentração de ozônio aplicada foi de 10 mg L^{-1} e os tempos de tratamento foram de 0, 300, 600, 1200 e 1800 h. O esquema experimental é apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Esquema do procedimento experimental de ozonização dos grãos de feijão



Fonte: O autor.

2.3.1 Saturação dos grãos de feijão com ozônio

Para a determinação do tempo de saturação, a concentração residual do gás ozônio foi mensurada em intervalos regulares de tempo. O gás ozônio foi injetado na concentração de 10 mg L⁻¹ e nas vazões volumétricas de 1,0 e 3,0 L min⁻¹, correspondendo as vazões específicas de 0,3 e 1,0 m³ min⁻¹ t⁻¹. O tempo de saturação da massa de grãos foi atingido quando a concentração residual de ozônio se manteve constante. O gás O₃ residual foi direcionado para um frasco de vidro contendo solução de iodeto de potássio (KI) 2% para degradação do ozônio excedente. A saída de gás ozônio foi submetida a pressão atmosférica para não provocar queda de pressão e permitir o escoamento livre do gás de maneira a não interferir no processo de saturação dos grãos. A Equação 1 foi ajustada aos dados de concentração residual de ozônio na saída do protótipo. Após o ajuste das equações, o tempo de saturação foi obtido utilizando-se a Equação 2 (VENEGAS; HARRIS; SIMON, 1998). A partir da curva de saturação ajustada, foi calculado o consumo total de ozônio, para cada tempo de exposição, sendo descrito conforme a Equação 3.

$$C = \frac{a}{1 + e^{-\frac{(t-b)}{c}}} \quad (1)$$

$$t_{\text{sat}} = b + 2c \quad (2)$$

$$M_{\text{O}_3} = \int_0^{T_0} C_i Q dt - \int_0^{T_0} \frac{a}{1 + e^{-\frac{(t-b)}{c}}} Q dt \quad (3)$$

Em que:

C – Concentração do gás O₃ (mg L⁻¹);

t – Tempo (min);

a, b e c – Parâmetros de ajuste da equação;

t_{sat} – Tempo de saturação (min);

M_{O₃} – Massa de ozônio consumida pela massa de grãos(mg)

Q – Vazão volumétrica de ozônio (L min⁻¹);

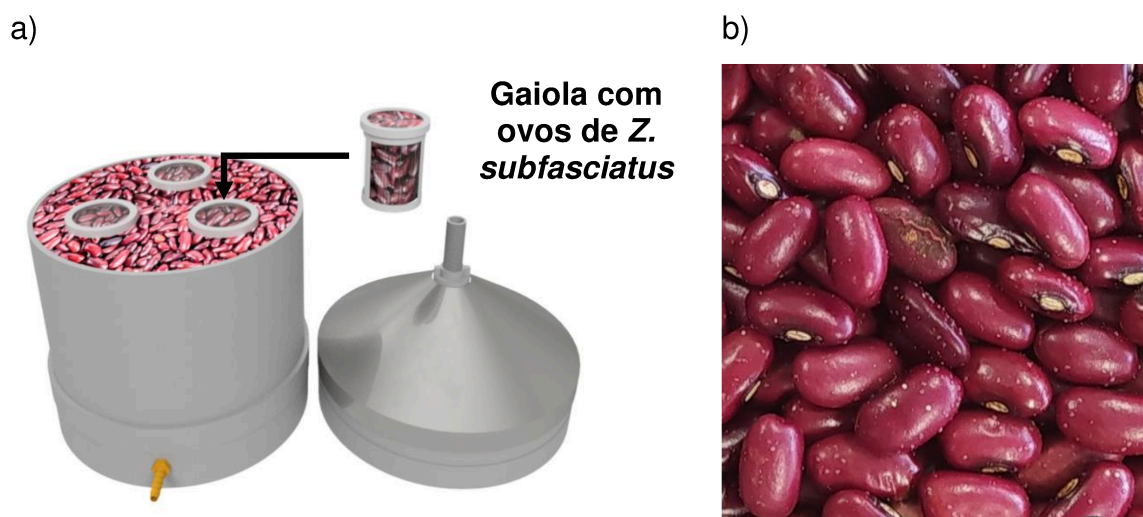
C_i – Concentração de entrada de ozônio (mg L⁻¹);

T₀ – Tempo de exposição (min).

2.3.2 Aplicação de ozônio no controle de *Z. subfasciatus* em feijão

A eficácia do ozônio no controle de *Z. subfasciatus* em grãos de feijão foi determinada a partir da exposição dos grãos de feijão contendo ovos. Para obtenção de grãos contaminados com ovos, 100 insetos adultos não-sexados foram inseridos em recipientes contendo 20 g de feijão por seis dias, sob condições controladas de temperatura ($30 \pm 2^\circ\text{C}$) e umidade relativa ($75 \pm 5\%$). Três gaiolas com os grãos de feijão contendo ovos de *Z. subfasciatus* foram inseridas no topo da massa de grãos (Figura 2) e expostos ao ozônio nas vazões específicas de 0,3 e $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$, nos períodos de exposição de 300, 600, 1200 e 1800 mim. A emergência dos insetos foi determinada 40 dias após a exposição ao ozônio, visto ao não surgimento de novos insetos após esse tempo. Foi feito um ajuste de equação da forma sigmoidal em relação ao número de insetos emergidos em função dos tempos de exposição ao gás ozônio.

Figura 2 – Disposição das gaiolas com os ovos de *Z. subfasciatus* no protótipo de PVC contendo grãos de feijão (a). Feijão infestado com ovos de *Z. subfasciatus* (b)



Fonte: O autor.

2.4 Variáveis relativas à qualidade dos grãos de feijão

Após exposição ao gás ozônio, os grãos de feijão foram removidos do protótipo e acondicionados em sacos plásticos onde foram armazenados em

câmara fria ($5 \pm 2^\circ\text{C}$) até o momento das análises de qualidade. As análises de qualidades realizadas nos grãos foram teor de água e condutividade elétrica.

2.4.1 Teor de água

A determinação do teor de água dos grãos foi feita de acordo com o método padrão descrito pela ASAE (2000), em estufa com circulação forçada de ar, a 103°C , por 72 h. O teste foi realizado utilizando três repetições. Os resultados foram expressos em base úmida (% b.u). A partir dos dados obtidos para cada tempo de exposição e cada vazão específica, foi ajustado equação que melhor apresentava significância dos parâmetros para descrever a variação do teor de água em função do tempo de exposição ao ozônio e ao oxigênio (controle).

2.4.2 Condutividade elétrica

A condutividade elétrica da solução contendo os grãos de feijão foi avaliada utilizando-se o método de condutividade de massa (VIEIRA et al., 2001). Para o teste, 50 grãos de feijão foram pesados e colocados em béqueres com 75 mL de água destilada. Os béqueres foram acondicionados em câmara climática a temperatura de 25°C por 24 h. Após este período a condutividade elétrica da solução foi medida utilizando-se um condutímetro de bancada (modelo MCA-150, Tecnopon, Piracicaba, Brasil). O valor da condutividade elétrica fornecido pelo equipamento foi dividido pela massa dos 50 grãos e os resultados expressos em $\mu\text{S cm}^{-1} \text{g}^{-1}$.

2.5 Análise estatística

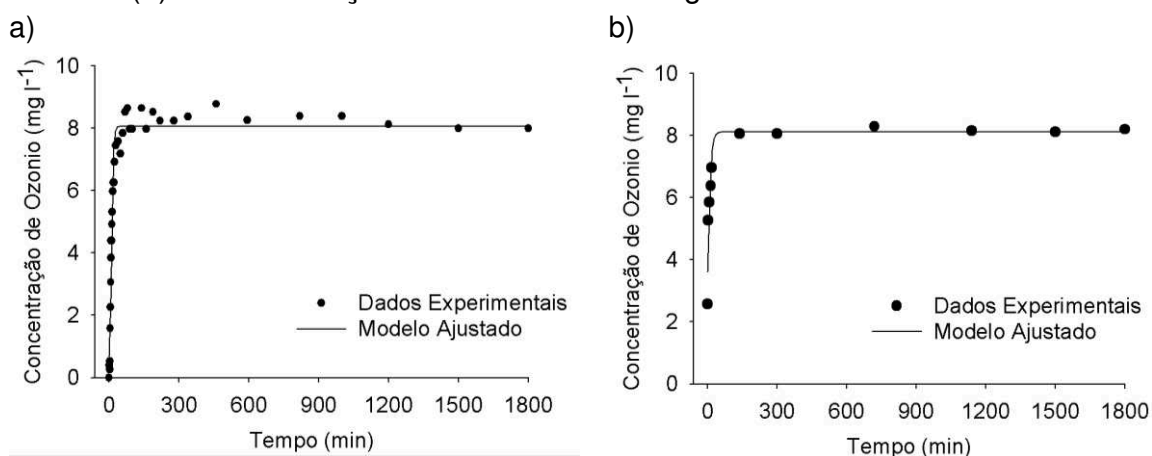
Os dados referentes a concentração residual de ozônio para as duas vazões específicas, o número de insetos emergidos, a condutividade elétrica e teor de água dos grãos em função do tempo de exposição foram submetidos a análise de regressão. Os modelos foram escolhidos baseados na significância dos parâmetros do modelo de regressão, utilizando o teste t ao nível de 5% de probabilidade, no coeficiente de determinação (R^2) e no fenômeno em estudo. Para análise e construção dos gráficos foi utilizado o software SigmaPlot versão 12.5.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Saturação dos grãos de feijão com ozônio

Apresentam-se na Figura 3 e na Tabela 1, os resultados referentes ao processo de saturação da massa de grãos de feijão com gás ozônio, quando se adotaram as vazões específicas de 0,3 e 1,0 m³ min⁻¹, para concentração de entrada de 10 mg L⁻¹.

Figura 3 – Concentração residual do ozônio (mg L⁻¹) em função do tempo (min) durante o processo de saturação dos grãos de feijão, para 0,3 m³ min⁻¹ (a) e 1,0 m³ min⁻¹ (b) e concentração de entrada de 10 mg L⁻¹



Fonte: O autor.

Tabela 1 - Equações de regressão ajustadas e respectivos coeficientes de determinação (R^2), para concentração residual do ozônio (mg L⁻¹) em função do tempo (min) de exposição em grãos de feijão, para diferentes vazões específicas na concentração de entrada de 10 mg L⁻¹

Vazão específica (m ³ min ⁻¹)	Equações Ajustadas	R^2	P	EPE	t_{sat} (min)	C_{sat} (mg/L)	C_{sat}/C_0
0,3	$\hat{C} = \frac{8,06}{\left(1 + e^{-\left(\frac{t-10,51}{4,46}\right)}\right)}$	0,90	<0,0001	0,57	19,46	7,10	0,71
1,0	$\hat{C} = \frac{8,12}{\left(1 + e^{-\left(\frac{t-1,66}{7,57}\right)}\right)}$	0,90	<0,0001	0,56	16,79	7,15	0,69

\hat{C} - Concentração estimada; t_{sat} - tempo de saturação; C_{sat} - Concentração de saturação; C_0 - Concentração de entrada; EPE - Erro padrão da Estimativa; P - P valor; R^2 - Coeficiente de determinação.

Fonte: O autor.

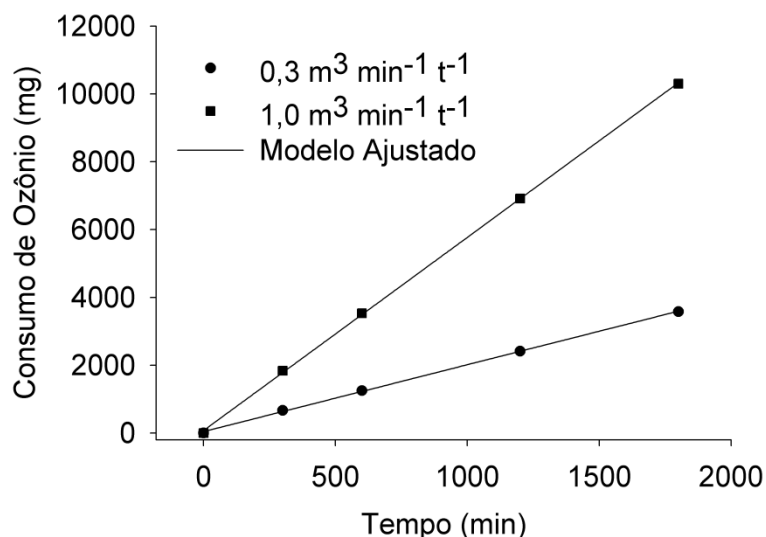
A concentração residual do ozônio em função do tempo de exposição dos grãos de feijão (Figura 3) seguiu tendência semelhante à observada por outros autores para diferentes tipos de grãos, tais como amendoim, milho comum, milho doce e arroz (ALENCAR et al., 2011; SANTOS et al., 2016; SOUZA et al., 2018; SILVA et al., 2019). Quanto ao escoamento do gás ozônio na massa de grãos, Kells et al. (2001) e Mendez et al. (2003) verificaram que esse processo ocorre em duas fases. Inicialmente, a interação do ozônio com os grãos é muito intensa e o gás se degrada rapidamente em oxigênio. Posteriormente, após todos os sítios ativos do produto terem reagido com o ozônio, o gás escoava livremente pelos grãos, com menores taxas de degradação.

No que se refere ao tempo de saturação e à concentração de saturação (Tabela 1), não foi observado efeito da vazão específica no processo de saturação dos grãos de feijão, visto a não significância dos parâmetros de inclinação da reta. É possível que esses resultados estejam associados à baixa reatividade do ozônio em meio poroso formado por grãos. Obtiveram-se valores de tempo de saturação iguais a 19,46 e 16,79 min, para as vazões específicas de 0,3 e 1,0 m³ min⁻¹, respectivamente (Tabela 1). No que tange à concentração de saturação, os valores estimados foram equivalentes a 7,10 e 7,15 mg L⁻¹, para as vazões específicas de 0,3 e 1,0 m³ min⁻¹, respectivamente (Tabela 1). Tem-se ainda que foram obtidos valores de C_{sat}/C_0 , que corresponde a relação entre a concentração de aplicação de ozônio e a concentração residual no tempo de saturação, sendo iguais 0,71 e 0,69 para as vazões específicas de 0,3 e 1,0 m³ min⁻¹, respectivamente (Tabela 1). Estes valores são inferiores aos obtidos por Abreu et al. (2016) que verificaram uma relação de C_{sat}/C_0 para grãos de feijão-caupi na faixa de 0,47 a 0,64 para concentrações de 0,5 a 3,5 mg L⁻¹, respectivamente. Estes resultados demonstraram que o feijão utilizado neste estudo é menos reativo que o feijão-caupi.

Apresentam-se na Figura 4 e Tabela 2, os resultados referentes ao consumo de ozônio pela massa de grãos de feijão em função do tempo de exposição, quando se adotaram as vazões específicas de 0,3 e 1,0 m³ min⁻¹, para concentração de entrada de 10 mg L⁻¹. Verificou-se aumento do consumo de ozônio à medida que se elevou o tempo de exposição ao ozônio (Figura 4). Para o tempo de exposição de 1800 min (30 h), os valores de consumo de ozônio estimados foram equivalentes

a 3.590,74 e 10.317,86 mg, para as vazões específicas de 0,3 e 1,0 m³ min t⁻¹, respectivamente (Figura 4). Destaca-se que o consumo de ozônio para a vazão de 1,0 m³ min t⁻¹ foi aproximadamente 2,9 vezes aquele obtido para 0,3 m³ min t⁻¹.

Figura 4 – Valores estimados de ozônio consumido para a vazão específica de 0,3 e 1,0 m³ min t⁻¹ e respectivos tempos de exposição de 300, 600, 1200 e 1800 min em massa de grãos de feijão com concentração de entrada igual a 10 mg L⁻¹



Fonte: O autor.

Tabela 2 - Equações de regressão ajustadas, e respectivos coeficientes de determinação (R^2), para o consumo de ozônio em função do tempo de exposição (min) em massa de grãos de feijão, nas vazões específicas de 0,3 m³ min⁻¹ t⁻¹ e concentração de entrada igual a 10 mg L⁻¹

Vazão específica (m ³ min t ⁻¹)	Equações Ajustadas	P	R^2	EPE
0,3	$M_{O_3}=44,74+1,97^{**}t$	<0,0001	0,99	36,22
1,0	$M_{O_3}=75,86+5,69^{**}t$	<0,0001	0,99	61,42

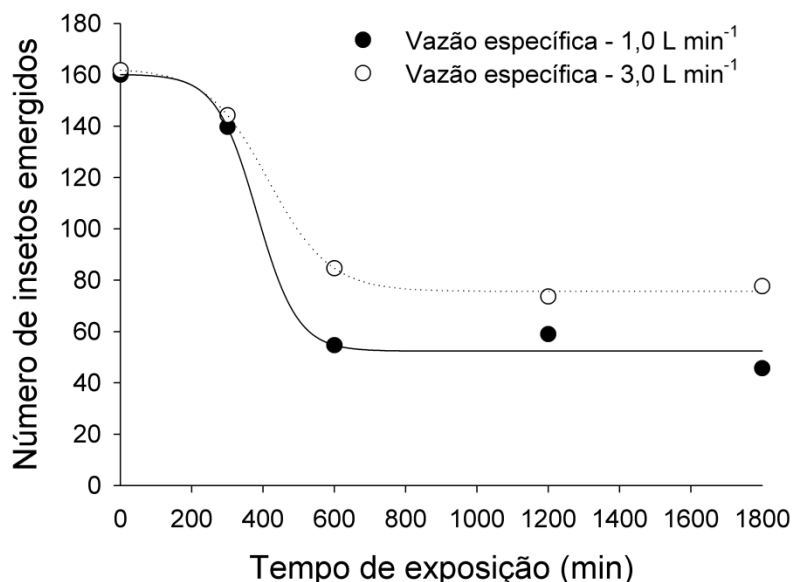
** Significativo a 1% de probabilidade pelo teste t ($P < 0,01$); P – P valor; R^2 - Coeficiente de determinação; EPE – Erro padrão da Estimativa.

Fonte: O autor.

3.2 Número de insetos emergidos

Na Figura 5 são apresentadas curvas para o número de insetos emergidos dos grãos expostos ao ozônio, nas vazões específicas de 0,3 e 1,0 m³ min t⁻¹ e nos períodos de exposição de 300, 600, 1200 e 1800 min. Os modelos ajustados e seus respectivos coeficientes de determinação (R²) são apresentados na Tabela 2.

Figura 5 – Número de insetos emergidos de grãos de feijão em função do tempo (min), para as vazões específicas de 0,3 e 1,0 m³ min t⁻¹ e concentração de entrada de 10 mg L⁻¹



Fonte: O Autor.

Tabela 3 - Equações de regressão ajustadas, e respectivos coeficientes de determinação (R²), para número de insetos emergidos (N) da massa de grãos de feijão em função do tempo (t, min), para vazões específicas de 0,3 e 1,0 m³ min t⁻¹ e concentração de entrada igual a 10 mg L⁻¹

Vazão específica (m ³ min t ⁻¹)	Equações Ajustadas	P	R ²	EPE
0,3	$N=52,33+\frac{107,88}{1+e^{-\frac{(t-382,56)}{-57,05}}}$	0,1116	0,99	9,42
1,0	$N=75,66+\frac{86,86}{1+e^{-\frac{(t-414,26)}{-86,02}}}$	0,0436	0,99	2,83

R² - Coeficiente de determinação; EPE – Erro padrão da Estimativa; P – P valor.

Fonte: O Autor.

A emergência dos insetos 40 dias após a exposição dos grãos contendo ovos de *Z. subfasciatus* ao gás ozônio diminuiu com o aumento do período de

exposição (Figura 5). Também foi observado o efeito da vazão específica na redução da emergência de insetos adultos. O número de insetos emergidos apresentou uma redução estimada de 12,7; 65,8; 57,9 e 71,4% após 300, 600, 1200 e 1800 min de exposição do ozônio, respectivamente, em comparação com os grãos não ozonizados (tempo zero), na vazão específica de $0,3 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$. Para a vazão específica de $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$, foi observado uma redução de 12,7; 10,8; 47,7; 54,5 e 52,0% após 300, 600, 1200 e 1800 min de exposição, respectivamente. As reduções no número de insetos emergidos foram mais expressivas até 600 min de exposição (Figura 5). Para 600 min de exposição, a vazão específica de $0,3 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ foi 1,40 vezes mais eficiente na redução do número de insetos emergidos em relação a vazão específica de $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ (Figura 5). Dessa forma, foi observado controle mais efetivo de *Z. subfasciatus* na menor vazão específica utilizada ($0,3 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$). Tal resultado é extremamente relevante, uma vez que foi obtida maior eficácia no controle da fase ovo do inseto-praga, adotando-se menor vazão específica e, conseqüentemente, resultando em menor consumo de ozônio, conforme apresentado na Figura 4 e Tabela 2.

3.3 Variáveis relativas à qualidade dos grãos de feijão

O período de exposição ao ozônio não afetou significativamente o teor de água dos grãos, como mostrado na Tabela 4, quando o gás foi injetado na vazão específica de $0,15 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$, sendo que não foi apresentada significância dos coeficientes angulares da equação. Quando o ozônio foi injetado na vazão específica de $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$, houve uma redução do teor de água em função do período de exposição no tratamento com ozônio e oxigênio (controle) (Tabela 4).

A condutividade elétrica foi alterada em ambas as condições de tratamento com o gás ozônio ($0,3$ e $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$). Na Tabela 4, pode ser observado um aumento linear nos valores de condutividade em função do período de exposição ao gás ozônio, sendo significativo o coeficiente angular das equações (Tabela 4). As amostras tratadas com gás ozônio injetado na vazão específica de $0,3 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ apresentaram significativamente maiores valores de condutividade em relação as amostras submetidas ao tratamento com gás ozônio na vazão específica de $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$, à medida que se aumentou o período de exposição (Tabela 4).

Tabela 4 - Equações de regressão ajustadas que representam as características de teor de água e condutividade elétrica para os grãos de feijão em função do período de exposição ao gás ozônio na concentração de 10 mg L⁻¹ aplicado nas vazões específicas de 0,3 e 1 m³ min⁻¹ t⁻¹

Teor de água (%)					
Vazão Específica (m ³ min ⁻¹ t ⁻¹)		Equação	P	R ²	EPE
0,3	Oxigênio	$\hat{y}=14,23 - 0,40 \cdot 10^{-3ns} x$	0,0500	0,87	0,17
	Ozônio	$\hat{y}=14,27-0,20 \cdot 10^{-3ns} x$	0,2416	0,64	0,18
1,0	Oxigênio	$\hat{y}=14,30-0,70 \cdot 10^{-3*} x$	0,0189	0,97	0,19
	Ozônio	$\hat{y}=14,45-1,10 \cdot 10^{-3*} x$	0,0035	0,98	0,18

Condutividade Elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1} \text{g}^{-1}$)					
Vazão Específica (m ³ min ⁻¹ t ⁻¹)		Equação	P	R ²	EPE
0,3	Oxigênio	$\hat{y}=65,25 - 2,70 \cdot 10^{-3 ns} x$	0,4142	0,47	4,12
	Ozônio	$\hat{y}=63,90+ 8,50 \cdot 10^{-3**} x$	0,0024	0,98	1,27
1,0	Oxigênio	$\hat{y}=61,80 - 1,90 \cdot 10^{-3 ns} x$	0,2864	0,59	2,13
	Ozônio	$\hat{y}=63,55+ 5,50 \cdot 10^{-3**} x$	0,0094	0,96	0,96

* Significativo a 5% de probabilidade pelo teste t ($P < 0.05$);** Significativo a 1% de probabilidade pelo teste t ($P < 0.01$); ^{ns} Não significativo a 5% de probabilidade pelo teste t ($P > 0.05$); R² - Coeficiente de determinação; EPE – Erro padrão da Estimativa; P – p valor.

Fonte: O Autor.

Ao se utilizar a vazão específica de 0,3 m³ min⁻¹ t⁻¹, esperava-se que não houvesse variação no teor de água, pois esta vazão específica se encontra dentro da faixa recomendada para aeração de grãos. O objetivo da operação de aeração é de homogeneizar a temperatura e a umidade relativa do ar intergranular numa massa grãos armazenados, sem interferir no teor de água dos grãos. A redução no teor de água dos grãos observado no tratamento com a vazão específica de 1,0 m³ min⁻¹ t⁻¹ se deve ao fato de que esta vazão é empregada em situações onde se busca a secagem dos grãos (JAYAS; WHITE, 2003; PANIGRAHI; SINGH; FIELKE, 2021). Associado a isso, o próprio sistema de geração do gás ozônio exige que o oxigênio utilizado como insumo esteja isento de umidade o que contribui ainda mais para a secagem dos grãos (DE OLIVEIRA et al., 2020). Mendez et al. (2003) também observaram redução no teor de água dos grãos de milho pipoca submetidos ao tratamento com gás ozônio em fluxo. Entretanto, vale ressaltar que essa redução não é exclusivamente ocasionada pelo gás ozônio, mas pelo próprio fluxo de ar e pela troca de massa de água existente. Maiores fluxos de ar implicam em maiores valores de coeficientes de transferência de massa o que explica a

secagem nas amostras de grãos tratadas com ozônio e com oxigênio injetados na vazão específica de $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ (INCROPERA et al., 1996; UDDIN; SUPPAKUL; BOONSUPTHIP, 2016).

A integridade física de grãos e sementes pode ser mensurada indiretamente pela correlação com valores de condutividade elétrica (FESSEL et al., 2006; VIEIRA et al., 2001). Em função do nível de deterioração dos grãos, quando imersos em água, estes liberam íons. Quanto mais comprometida estiver a integridade física dos grãos maior será a liberação de lixiviados e maior será a condutividade elétrica da solução de imersão. Estudos anteriores já demonstraram que o gás ozônio tem influência sobre a condutividade elétrica dos grãos de milho pipoca (SILVA et al., 2019, 2022).

No presente estudo, a condutividade elétrica foi uma variável de qualidade que pode ser considerada sensível ao tratamento com gás ozônio. Maiores tempos de exposição ao gás ozônio implicaram em maiores valores de condutividade elétrica (Tabela 4). As amostras de grãos expostas ao ozônio aplicado na vazão específica de $0,3 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$ apresentaram valores de condutividade elétrica superior às amostras expostas ao ozônio na vazão de $1,0 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$. Isso pode ser explicado pelo fato de que menores valores de vazão específica implicam em menores valores de velocidade intersticial e consequentemente maiores valores de tempo de residência do ozônio.

4 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos é possível concluir que:

- Foi possível descrever a cinética de saturação do gás ozônio em grãos de feijão, sendo que o processo de saturação do ozônio em feijão não foi influenciado pela vazão específica, nas condições adotadas no presente estudo. Porém, maior vazão específica implicou em maior consumo de ozônio durante a ozonização.
- Foi possível controlar a quantidade de insetos emergidos em grãos de feijão, sendo que a vazão específica e o tempo adotado na ozonização influenciam o controle de *Z. subfasciatus* na fase de ovo. Vazões específicas similares às adotadas no processo de aeração, como $0,3 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ t}^{-1}$, favorece o controle de ovos do inseto-praga.
- A ozonização dos grãos de feijão nas condições adotadas no presente estudo não afeta a qualidade, de tal forma a comprometer a comercialização do produto.

REFERÊNCIAS

AFSAH-HEJRI, L.; HAJEB, P.; EHSANI, R. J. Application of ozone for degradation of mycotoxins in food: A review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 19, n. 4, p. 1777–1808, 2020.

ASAE – American Society of Agricultural Engineers. (2000). Moisture measurements – Unground grain end seeds. *Standards*, 563-563.

BERNARDES, W. A. et al. Bioactivity of selected plant-derived essential oils against *Zabrotes subfasciatus* (Coleoptera: Bruchidae). **Journal of Stored Products Research**, v. 77, p. 16–19, 1 jun. 2018.

CELMELI, T. et al. The nutritional content of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) landraces in comparison to modern varieties. **Agronomy**, v. 8, n. 9, p. 166, 2018.
COHEN Y.; METZNER A. B.. Wall effects in laminar flow of fluids through packed beds. **AIChE Journal** , 8, pp. 359-361, 1981.

CONAB. **Boletim da safra de grãos**. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos>>. Acesso em: 06 agosto. 2022.

CULLEN, P. J. et al. Ozone processing for food preservation: An overview on fruit juice treatments. **Ozone: Science and Engineering**, v. 32, n. 3, p. 166–179, 2010.

DE ALENCAR, E. R. et al. Efficacy of ozone as a fungicidal and detoxifying agent of aflatoxins in peanuts. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 92, n. 4, p. 899–905, 2012.

DE ÁVILA, M. B. R. et al. Ozone as degradation agent of pesticide residues in stored rice grains. **Journal of Food Science and Technology**, v. 54, n. 12, p. 4092–4099, 2017.

DE OLIVEIRA, J. M. et al. Ozonation of Brazil nuts: Decomposition kinetics, control of *Aspergillus flavus* and the effect on color and on raw oil quality. **LWT**, v. 123, p. 109106, 2020.

EN 1991-4. **Eurocode 1: Actions on Structures-Part 4: Silos and Tanks**. Belgium: European Committee for Standardisation, 2006.

FERREIRA, W. F. DE S. et al. Ozonation of Brazil nuts in aqueous media at different pH levels: Ozone Decomposition, *Aspergillus flavus* inactivation, and effects on nut color and crude oil lipid profile. **Ozone: Science and Engineering**, v. 43, n. 4, p. 351–362, 2020.

FESSEL, S. A. et al. Electrical conductivity testing of corn seeds as influenced by temperature and period of storage. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 41, n. 10, p. 1551–1559, 2006.

FREITAS, R. DA S. DE et al. Degradation kinetics of pirimiphos-methyl residues in maize grains exposed to ozone gas. **Journal of Stored Products Research**, v. 74, p. 1–5, 2017.

INCROPERA, F. P. et al. **Fundamentals of heat and mass transfer**. 1. ed. New York: Wiley, 1996. v. 6

JAMES A HARDIN et al. **Ozone Fumigation of Stored Grain; Closed-loop Recirculation and Rate of Ozone Consumption**. 2009 Reno, Nevada, June 21 - June 24, 2009. **Anais...St. Joseph, MI: American Society of Agricultural and Biological Engineers**, 2009. Disponível em: <<http://elibrary.asabe.org/abstract.asp?JID=5&AID=27354&CID=reno2009&T=1>>. Acesso em: 20 maio. 2021

JAYAS, D. S.; WHITE, N. D. G. Storage and drying of grain in Canada: Low cost approaches. **Food Control**, v. 14, n. 4, p. 255–261, 2003.

KALIYAN, N. et al. Low-temperature aeration to control Indianmeal moth, *Plodia interpunctella* (Hübner), in stored grain in twelve locations in the United States: a simulation study. **Journal of Stored Products Research**, v. 43, n. 2, p. 177–192, 2007.

KELLS, S. A. et al. Efficacy and fumigation characteristics of ozone in stored maize. **Journal of Stored Products Research**, v. 37, n. 4, p. 371–382, 1 out. 2001.

LOS, F. G. B. et al. Beans (*Phaseolus vulgaris* L.): whole seeds with complex chemical composition. **Current Opinion in Food Science**, v. 19, p. 63–71, 2018.
MENDEZ, F. et al. Penetration of ozone into columns of stored grains and effects on chemical composition and processing performance. **Journal of Stored Products Research**, v. 39, n. 1, p. 33–44, 2003.

MIR, S. A. et al. Application of new technologies in decontamination of mycotoxins in cereal grains: Challenges, and perspectives. **Food and Chemical Toxicology**, v. 148, p. 111976, 2021.

MOIRANGTHEM, T. T.; BAIK, O. D. Disinfestation of stored grains using non-chemical technologies – A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 107, p. 299–308, 2021.

MORAGLIO, S. T. et al. Effect of ozone gas against life stages of *Ephestia kuehniella* Zeller (Lepidoptera: Pyralidae) in laboratory and a storehouse. **Journal of Stored Products Research**, v. 79, p. 132–138, 2018.

MOSTAFIDI, M. et al. A review of recent trends in the development of the microbial safety of fruits and vegetables. **Trends in Food Science & Technology**, v. 103, p. 321–332, 2020.

NAVARRO. S; NOYES. R. **The Mechanics and Physics of Modern Grain Aeration Management**. [s.l.] CCR press, 2001.

OGECHA, J. et al. Incidence and Severity of Common Bean (*Phaseolus vulgaris* L.) Pests in Agro-Ecological Zones and Farming Systems of Western Kenya . **East African Agricultural and Forestry Journal**, v. 83, n. 3, p. 191–205, 2019.

OLATUNDE, G.; ATUNGULU, G. G.; SADAKA, S. CFD modeling of air flow distribution in rice bin storage system with different grain mass configurations. **Biosystems Engineering**, v. 151, p. 286–297, 2016.

PANDISELVAM, R. et al. Application and Kinetics of Ozone in Food Preservation. **Ozone: Science and Engineering**, v. 39, n. 2, p. 115–126, 2017.

PANIGRAHI, S. S.; SINGH, C. B.; FIELKE, J. Strategies to mitigate dead-zones in on-farm stored grain silos fitted with aeration ducting modelled using computational fluid dynamics. **Biosystems Engineering**, v. 205, p. 93–104, 2021.

PIECHOWIAK, T. et al. Changes in phenolic compounds profile and glutathione status in raspberry fruit during storage in ozone-enriched atmosphere. **Postharvest Biology and Technology**, v. 168, p. 111277, 2020.

RAKNESS, K. et al. **Guideline for measurement of ozone concentration in the process gas from an ozone generator**. **Ozone: Science and Engineering**. Taylor and Francis Inc., 1996.

REZENDE, A. A. et al. Nutritional and protein quality of dry brazilian beans (*Phaseolus vulgaris* L.). **Food Science and Technology**, v. 38, n. 3, p. 421–427, 2018.

SAVI, G. D. et al. Ozone treatment efficiency on *Fusarium graminearum* and deoxynivalenol degradation and its effects on whole wheat grains (*Triticum aestivum* L.) quality and germination. **Journal of Stored Products Research**, v. 59, p. 245e253-253, 2014.

SILVA, E. F. B. DA. et al. **Caracterização da qualidade bromatológica de feijão comum**. 2017.
http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2017/anais/arquivos/1306_1528_01.pdf
Acesso em: 23 maio. 2022

SILVA, M. V. A. et al. Kinetics of the ozone gas reaction in popcorn kernels. **Journal of Stored Products Research**, v. 83, p. 168–175, 2019.

SILVA, M. V. A. et al. CFD simulation of ozone gas flow for controlling *Sitophilus zeamais* in rice grains. **Journal of Stored Products Research**, v. 88, p. 101675, 1 set. 2020.

SILVA, M. V. DE A. et al. Ozone Injection at Low Pressure: Decomposition Kinetics, Control of *Sitophilus zeamais*, and Popcorn Kernel Quality. **Ozone: Science and Engineering**, v. 44, n. 1, p. 66–78, 2022.

UDDIN, Z.; SUPPAKUL, P.; BOONSUPTHIP, W. Effect of air temperature and velocity on moisture diffusivity in relation to physical and sensory quality of dried pumpkin seeds. **Drying Technology**, v. 34, n. 12, p. 1423–1433, 2016.

VENEGAS, J. G.; HARRIS, R. S.; SIMON, B. A. A comprehensive equation for the pulmonary pressure-volume curve. **Journal of Applied Physiology**, v. 84, n. 1, p. 389–395, 1998.

VIEIRA, R. D. et al. Electrical conductivity of soybean seeds after storage in several environments. **Web of Science**, p. 599–608, 2001.

WATSON, I. et al. Decontamination of chilli flakes in a fluidized bed using combined technologies: Infrared, UV and ozone. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 59, p. 102248, 2020.

YANG, Y. et al. Regional analysis of bin aeration as an alternative to insecticidal control for post-harvest management of *Sitophilus oryzae* (L.) and *Rhizopertha dominica* (F.). **Ecological Modelling**, v. 359, p. 165–181, 2017.